

⑩ 日本国特許庁(J.P.)

⑪ 特許出願公開

## ⑨ 公開特許公報(A) 昭60-242612

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)12月2日

H 01 L 21/205  
31/047739-5F  
7733-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 堆積膜の形成方法

⑮ 特 願 昭59-98420

⑯ 出 願 昭59(1984)5月16日

⑰ 発 明 者	西 村 征 生	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	松 田 宏	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	春 田 昌 宏	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	平 井 裕	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	江 口 健	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 発 明 者	片 桐 孝 志	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	キヤノン株式会社内
⑰ 出 願 人	キヤノン株式会社	東京都大田区下丸子3丁目30番2号	
⑰ 代 理 人	弁理士 丸 島 健一		

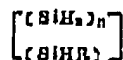
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

堆積膜の形成方法

## 2. 特許請求の範囲

- (i) 支持体が配置された堆積室内に、下記一般式：



(但し、上記式中nは3、4または5、RはHまたは $SiH_3$ を意味す)で表わされるシリコン化合物及びヘロゲン化合物の気体状態を形成し、これら化合物に熱エネルギーを与え、前記支持体上にシリコン原子を含む堆積膜を形成することを特徴とする堆積膜の形成方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、励起エネルギーとして熱を利用し、光導電膜、半導体あるいは絶縁性の膜を所定の支持体上に形成させる堆積膜形成法に関し、更

に詳しくは、熱エネルギーの付与により、原料ガスの励起、分解状態を作り、所定の支持体上に、特に、アモルファスシリコン(以下a-Siと略す)の堆積膜を形成する方法に関する。

従来、a-Siの堆積膜形成方法としては、 $SiH_4$ または $SiH_2H_6$ を原料として用いたグロー放電堆積法及び熱エネルギー堆積法が知られている。即ち、これらの堆積法は、原料ガスとしての $SiH_4$ または $SiH_2H_6$ を電気エネルギーや熱エネルギー(励起エネルギー)により分解して支持体上にa-Siの堆積膜を形成させる方法であり、形成された堆積膜は、光導電膜、半導体あるいは絶縁性の膜等として種々の目的に利用されている。

しかしながら、高出力放電下で堆積膜の形成が行なわれるグロー放電堆積法においては、均一な放電の分布状態が常に得られないなど再現性のある安定した条件の調製が難しく、更に膜形成中に於ける膜への高出力放電の影響が大きく、形成された膜の電気的、光学的特性の均一

性、品質の安定性の確保が難しく、堆積時の膜表面の乱れ、堆積膜内の欠陥が生じやすい。特に、厚膜の堆積膜を電気的、光学的特性に於いて均一にこの方法により形成することは非常に困難であつた。

一方、熱エネルギー堆積法においても、通常400℃以上の高温が必要となることから使用される支持体材料が限定され、加えて所望のn-BI中の有用な結合水素原子が離脱してしまい確率が增加するため、所望の特性が得られない。

そこで、これらの問題点を解決する1つの方法として、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 以外のシリコン化合物を原料とするn-BIの低熱量の熱エネルギー堆積法(熱CVD)が提供される。

この低熱量の熱エネルギー堆積法は、熱エネルギーとしての前述の方法に於けるグロー放電や高温加熱の代わりに低温加熱を用いるものであり、n-BIの堆積膜の作製を低エネルギーレベルで実施できるようにするものである。また、低温なほど原料ガスを均一に加温すること

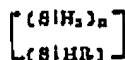
#### 特開60-242612(2)

が容易であり、前述の堆積法と比べて低いエネルギー消費で、均一性を保持した高品質の成膜を行なうことができ、また製造条件の制御が容易で安定した再現性が得られ、更に支持体を高温に加熱する必要がなく、支持体に対する選択性も広がる利点もある。

本発明は上記した点に照みなされたものであり、熱エネルギーとして、低レベルの熱エネルギーを用いて高品質を維持しつつ高い成膜速度でシリコン原子を含む堆積膜を低エネルギーレベルで形成することのできる熱エネルギー堆積法を提供することにある。

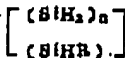
本発明の他の目的は、大面積、厚膜の堆積膜の形成にあつても、電気的、光学的特性の均一性、品質の安定性を確保した高品質の堆積膜を形成することのできる方法を提供することにある。

本発明は、鋭意検討の結果、これらの目的が、熱エネルギーにより分解される原料ガスとして、下記一般式：



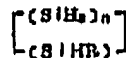
(但し、上記式中nは3、4または5、RはHまたは $\text{SiH}_3$ を表わす)で表わされる環式シラン化合物をヘロゲン化合物との混合状態で用いることによつて達成されることを発見し完成されたものである。

すなわち、本発明の堆積膜形成法は、支持体が配置された堆積室内に、下記一般式：



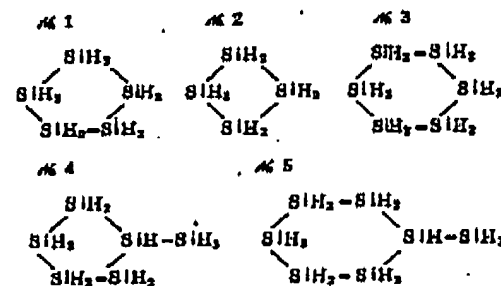
(但し、上記式中nは3、4または5、RはHまたは $\text{SiH}_3$ を表わす)で表わされる環式シラン化合物及びヘロゲン化合物の気体状態の混合気体を形成し、これら化合物を熱エネルギーを利用して、熱分解し、分解することにより、前記支持体上にシリコン原子を含む堆積膜を形成することを特徴とする。

本発明の方法に於いて使用されるn-BI堆積膜形成用の原料は、下記一般式：



(但し、上記式中nは3、4または5、RはHまたは $\text{SiH}_3$ を表わす)で表わされる環式シラン化合物である。

このように環式シラン化合物として以下の1つまたは複数のものを挙げることができる。



しかしながら、このように環式シラン化合物は、熱エネルギーとして熱エネルギーを用いた場合、効率が悪い、熱分解が得られず、良好な成膜速度が得られない。

そこで本発明の方法に於いては、熱エネルギー

一による上記の環式シラン化合物の励起、分解をより効果良く促進させるために、該環式シラン化合物にハロゲン化合物が混合される。

本発明の方法に於いて上記環式シラン化合物に混合されるハロゲン化合物は、ハロゲン原子を含有した化合物であり、上記環式シラン化合物の光エネルギーによる励起、分解をより効果良く促進させることのできるものである。このようにハロゲン化合物としては、 $Cl_2$ 、 $Br_2$ 、 $I_2$ 、 $P_2$ 等のハロゲンガス等を用いることができる。

本発明の方法に於ける前記a-b1膜形成用原料化合物に混合されるハロゲン化合物の割合は、使用されるa-b1膜形成用原料化合物及びハロゲン化合物の種類等によつて異なるが、0.01 Vol %～6.5 Vol %、好ましくは0.1 Vol %～5.0 Vol %の範囲内で使用される。

また、前記一般式で示された環式シラン化合物でnが5以上のものは、ハロゲン化合物との混合状態に於いて、その分解が容易で低エネルギー

特開昭60-242612(3)

で励起により所望の堆積膜が得られることが期待されるが、予想に反し、光導電膜、半導体膜として品質が劣り、その上、膜の表面での欠陥及び堆積膜内での乱れが多く不均一な膜となることが判明した。従つて、このような環式シラン化合物を使用すれば、堆積膜の製造のコントロールが困難である。また、上記式中のnが2の場合も環式シラン化合物として考慮されるが、この化合物は不安定であるため現状では単独することが難しい。

従つて、上記式中のnは、3、4または5であることが好ましい。

次に、前記堆積室内に導入された前記シリコン化合物ガスに対する熱エネルギーの付与はジュール熱発生要素、高周波加熱手段等を用いて行われる。

ジュール熱発生要素としては電熱線、電熱板等のヒーターを、また高周波加熱手段としては誘導加熱、誘電加熱等を用いることができる。ジュール熱発生要素による実施態様について説明

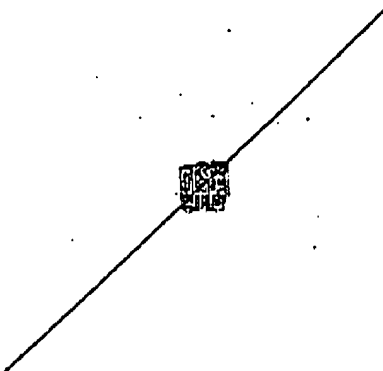
すればヒーターを支持体の表面に接触ないし近接させて支持体表面を直接加熱し、表面近傍の原料ガスを熱励起、熱分解せしめ、分解生成物を支持体表面に堆積させる。

他に、ヒーターを支持体の表面近傍に置くことも可能である。

以下、第1図を参照しつつ本発明の方法を詳細に説明する。

第1図は支持体上に、a-b1からなる光導電膜、半導体膜、又は絶縁体膜等の機能膜を形成するための堆積膜形成装置の概略構成図である。堆積膜の形成は堆積室1の内部で行なわれる。堆積室1の内部に置かれる3は支持体の配置される支持台である。

4は支持体加熱用のヒーターであり、導線5によつて該ヒーター4に給電される。堆積室1内にa-b1の原料ガス、及び必要に応じて使用されるキャリアーガス等のガスを導入するためのガス導入管17の他端は上記原料ガス及び必要に応じて使用されるキャリアーガス等のガスを供給するためのガス供給源9、10、11、12に接続されている。ガス供給源9、10、11、12から堆積室1に向つて送出する各々のガスの流量を計測するため、対応するフローメータ13-1、13-2、13-3、13-4'が対



応する分岐したガス導管17-1, 17-2, 17-3, 17-4の途中に設けられる。各々のフローメータの前にはバルブ14-1, 14-2, 14-3, 14-4, 15-1, 15-2, 15-3, 15-4が設けられ、これらのバルブを調節することにより、所定の流量のガスを供給しうる。13-1, 13-2, 13-3, 13-4は圧力メータであり、対応するフローメータの高圧側の圧力を計測するためのものである。

フローメータを通過した各々のガスは混合されて、不図示の排気装置により減圧下にある増成室1内へ導入される。なお、圧力メータ13は混合ガスの場合にはその総圧が計測される。

増成室1内を減圧したり、導入されたガスを排気するために、ガス排気管20が増成室1に接続されている。ガス排気管の他端は不図示の排気装置に接続される。

本発明に於いて、ガスの供給源9, 10, 11, 12の個数は適宜、増減せられるものである。つまり、単一の原料ガスを使用する場合には

#### 特開明60-242612(4)

ガス供給源は1つで足りる。しかしながら、2種の原料ガスを混合して使用する場合は、単一の原料ガスに（触媒ガスあるいはキャリアーガス等）を混合する場合には2つ以上必要である。

なお、原料の中には常圧で気体にならず、液体のものもあるので、液体原料を用いる場合には、不図示の気化装置が設置される。気化装置には加熱源を利用するもの、液体原料中にキャリアーガスを通過させるもの等がある。気化により得られた原料ガスはフローメータを過つて増成室1内に導入される。

このような第1図に示した装置を使用して本発明の方法により以下のようにして $\alpha$ -Siからなる増成膜を形成することができる。

まず、増成室1内の支持台3上に支持体2をセフトする。

支持体2としては、形成された増成膜の用途等に応じて種々のものが使用される。該支持体を形成できる材料としては、導電性支持体には、例えばNiCl、ステンレス、Al、Cr、Mo、Au、Nb、

Ta、V、Ti、Pt、Pd等の金属またはこれらの合金、半導性支持体には、Si、Ge等の半導体、また電気絶縁性支持体には、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルローズアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリゲン、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂、ガラス、セラミックス、紙等を用いることができる。支持体2の形状及び大きさは、その使用する用途に応じて、適宜決定される。

特に、本発明の方法に於いては、支持体の温度を150～300℃程度と比較的低い温度とすることができるので、上記の支持体を形成する材料の中でも、従来のグロー放電増成法や従来の熱エネルギー増成法には適用できなかった耐熱性の低い材料からなる支持体をも使用することが可能となった。

このように支持体2を増成室1内の支持台3上に置いた後に、ガス排気管20を通して不図示の排気装置により増成室内の空気を排気し減

圧にする。減圧下の増成室内の気圧は $8 \times 10^{-4}$  Torr以下、好適には $10^{-4}$  Torr以下が望ましい。熱エネルギー増成法として、電熱ヒータ4を用いる場合には増成室1内が減圧されたところで、ヒータ4に通電し、支持体2を所定の温度に加熱する。このときの支持体の温度は、150～300℃、好ましくは、200～250℃とされる。

このように、本発明の方法に於いては支持体温度が比較的低温であるので、グロー放電増成法やSiH<sub>4</sub>、SiH<sub>2</sub>を原料として用いた熱エネルギー増成法に於けるような支持体の高温加熱を必要としないために、このために必要とされるエネルギー消費を節約することができる。

次に、先に挙げたような $\alpha$ -Si膜形成用の原料化合物の（1種以上の）ガスが貯蔵されている供給源9のバルブ14-1, 15-1を各々開き、原料ガスを増成室1内に送り込む。

このとき対応するフローメータ13-1で計測しながら流量調整を行う。通常、原料ガスの

流量は10~1000SCCM、好適には20~500SCCMの範囲が望ましい。

堆積室1内の原料ガスの圧力は $10^{-2}$ ~ $10^0$  Torr、好ましくは $10^{-2}$ ~1 Torrの範囲に維持されることが望ましい。

このようにして、支持体2の表面近傍を流れる原料ガスには熱エネルギーが付与され、熱励起・熱分解が促され、生成物質であるa-BIが支持体上に堆積される。

本発明の方法に使用される原料ガスは、先に述べたように、熱エネルギーによつて容易に励起、分解するので、 $10^{-2}$ ~ $10^0$  Torr程度の高い成膜速度が得られる。a-BI以外の分解生成物及び分解しなかつた余剰の原料ガス等はガス排気管20を通して排出され、一方、新たな原料ガスがガス導入管17を通して連続的に供給される。



堆積室1内を真空に導出し、堆積室内を常圧に戻して、a-BI膜の形成された支持体を取り出す。

このようにして本発明の方法により支持体上に形成されたa-BI膜は、電気的、光学的特性の均一性、品質の安定性に優れたa-BI膜である。

なお、以上説明した本発明の方法の一例に於いては、減圧下において堆積膜が形成されたが、これに限定されることがなく、本発明方法は、所望に応じて、常圧下、加圧下において行なうこともできる。

以上のような本発明の方法によれば、励起エネルギーとして、低熱量の熱エネルギーを使用し、かつ該熱エネルギーによつて容易に励起、分解する原料ガスを用いたことにより、高い成膜速度による低エネルギーレベルでのa-BI堆積膜の形成が可能となり、電気的、光学的特性の均一性、品質の安定性に優れたa-BI堆積膜を形成することができるようになった。従

#### 第四図50-242612(5)

本発明の方法に於いては励起エネルギーとして熱エネルギーを使用するが、高熱量ではなく低熱量の付与であるので、該エネルギーを付与すべき原料ガスの占める所定の空間に対して常に均一に付与できる。

形成過程にある堆積膜へのグロー放電堆積法に於いて認められたような高出力放電による影響はなく、堆積時で膜表面の乱れ、堆積膜内の欠陥を起すことなく、均一性を保ちつつ堆積膜の形成が継続される。

このようにしてa-BI膜が支持体2上に形成され、a-BIの所望の膜厚が得られたところで、ヒータ4からの熱エネルギーの付与を停止し、更にバルブ14-1、15-1を開じ、原料ガスの供給を停止する。a-BI膜の膜厚は、形成されたa-BI膜の用途等に応じて適宜選択される。

次に、不図示の排気装置の駆動により、堆積室内のガスを排除した後、支持体及び堆積膜が常温となつたところでバルブ21をあけて、堆

つて、本発明の方法に於いては、従来のグロー放電堆積法や従来の熱エネルギー堆積法には適用できなかった耐熱性の低い材料からなる支持体をも使用することができ、また支持体の高温加熱に必要とされるエネルギー消費を抑制することが可能となつた。

以下、本発明の方法を実施例に従つて更に詳細に説明する。

#### 実施例1

第1図に示した装置を使用し、a-BI堆積膜形成用の原料として先に挙げた取式シラン化合物1を用い、更にハロゲン化合物として、I<sub>2</sub>を用い、a-BI(アモルファス-a-BI)膜の形成を以下のようにして実施した。まず、支持体(ポリエチレンテトラレート)を堆積室1内の支持台3にセットし、ガス排気管20を通して排気装置(不図示)によつて堆積室1内を $10^{-2}$  Torrに減圧し、ヒータ4に通電して支持体温度を225℃に保ち、次に取式シラン化合物1が充満された原料供給源10のバルブ

14-1, 15-1及び1, 充填された供給部29のバルブ14-5, 15-5を各々開き、原料ガスを及びハロゲン化合物ガスを供給室1内に導入した。

このとき対応するフローメータ15-1, 15-5で計測しながら環式シラン化合物池1のガス流量を1508CCMに、1, のガス流量を308CCMに調整した。次に、処理室内の圧力を0.1 Torrに保ち、厚さ5000Åのα-81膜を、28Å/㎝の成膜速度で支持体2上に堆積させた。なお、熱エボルバーは、堆積室1内に設置された支持体2全体の近傍を流れるガスに対して、一様に付与された。このとき、α-81以外の分解生成物及び分解しなかった余剰の原料ガス等はガス排気管20を通して排出され、一方、新たな原料ガス及びハロゲン化合物ガスがガス導入管17, 30を通して連続的に供給された。

このようにして本発明の方法により形成された、α-81膜の評価は、高倍率に形成された

#### 例450-242612(6)

α-81膜のそれぞれの上に、更にタン型のAlのヤナフア電極(長さ280Å、巾5㎢)を形成して、光電流(光照射強度1mW/cm<sup>2</sup>; 約100mW/cm<sup>2</sup>)と暗電流を測定し、その光電流 $i_p$ 及び光電流 $i_p$ と暗電流 $i_d$ との比( $i_p/i_d$ )を求めることにより行つた。

なお、ヤナフア電極は、上記のようにして形成されたα-81膜を蒸着槽に入れて、脱泡を1度10<sup>-6</sup> Torrの高真空度まで減圧した後、高真空度を10<sup>-6</sup> Torrに調整して、蒸着速度20Å/㎝で、1500Åの膜厚でAlをα-81膜上に蒸着し、これを所定の形状を有するパターンマスクを用いて、エッチングしてパターンニングを行つて形成した。

得られたα-81膜、 $i_p/i_d$ 比を表1に示す。実施例2及び3

ハロゲン化合物としてBr<sub>2</sub>(実施例2)またはCl<sub>2</sub>(実施例3)を用いた以外は、実施例1と同様にして1個のα-81膜の形成を実施し、得られたα-81膜を実施例1と同様にして評

価した。評価結果を表1に示す。

#### 実施例4~12

α-81堆積膜形成用の原料及びハロゲン化合物として、先に挙げた環式シラン化合物池2, 池3, 池4及び1, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>のそれぞれを適当に割合させて用い、ハロゲンガス流量を表1及び表2に示した値に設定した以外は実施例1と同様にして、α-81膜を堆積した。得られたα-81膜を実施例1と同様にして評価した。評価結果を表1及び表2に示す。

#### 比較例1~4

α-81堆積膜形成用の原料として先に挙げた環式シラン化合物池1, 池2, 池3, 池4を用い、ハロゲン化合物を使用しないこと以外は実施例1と同様にして、α-81膜を堆積した。得られたα-81膜を実施例1と同様にして評価した。評価結果を表1及び表2に示す。

以上の実施例1~12及び比較例1~4の結果をまとめると、成膜速度については表1及び表2の評価結果に示されたように、所望のα-

81堆積膜形成用原料を用いたそれぞれ対応する実施例と比較例を比べた場合、ハロゲン化合物を混合した場合は、そうしない場合よりも約2~5倍成膜速度が大幅に上がった。ハロゲンの種類による成膜速度の促進の割合は、一般にCl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>の順に大きい。

また、本実施例において形成されたα-81膜は、いずれも電光特性に関しても良好なものであった。

特開2006-242612(7)

表 1

		比較例			実施例			比較例			実施例		
番 号		1	1	2	3	2	4	5	6				
a-Si 堆積膜 形成用原料		No. 1						No. 2					
ヘロゲン ガ ス	種 類		1 2	Br 2	Cl 2		1 2	Br 2	Cl 2				
	流 量 (SCCM)		3.0	3.0	3.0		2.0	2.0	2.0				
基板温度 (°C)		225	225	225	225	225	225	225	225				
$\sigma_p/\sigma_d$ <sup>※1</sup> ( $\times 10^{-4}$ )		2.1	3.1	3.1	3.8	2.0	2.4	2.8	2.8				
$\sigma_p$ ( $\times 10^{-9}$ ) <sup>※2</sup>		0.0	1.8	1.3	1.4	1.3	3.0	2.4	2.8				
成膜速度 (Å/min)		5	28	23	18	8	32	27	18				

※1  $\sigma_p/\sigma_d$ : 光導電率と暗導電率の比  
 ※2  $\sigma_p$ : 光導電率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>

表 2

		比較例			実施例			比較例			実施例		
番 号		3	7	8	9	4	10	11	12				
a-Si 堆積膜 形成用原料		No. 3				No. 4							
ヘロゲン ガス	種 類		12	Br2	Cl2		12	Br2	Cl2				
	流 量 [SCCM]		4.0	4.0	4.0		5.0	5.0	5.0				
基板温度 (°C)		225	225	225	225	225	225	225	225				
$\sigma_p/\sigma_d$ <sup>※1</sup> ( $\times 10^4$ )		1.8	2.0	2.3	2.3	1.0	1.9	2.8	3.0				
$\sigma_p$ ( $\times 10^{-9}$ ) <sup>※2</sup>		1.1	2.2	1.7	1.9	1.0	2.0	2.0	2.3				
成膜速度 (Å/min)		0	28	23	15	8	32	27	18				

※1  $\sigma_p/\sigma_d$ : 光導電率と暗導電率の比  
 ※2  $\sigma_p$ : 光導電率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )<sup>-1</sup>

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の方法に用いられる堆積膜形成装置の一例の概略構成図である。

1: 堆積室 2: 支持体 3: 支持台  
 4: ヒーター 5: 導線 6-1, 6-2,  
 6-3: ガスの流れ 9, 10, 11,  
 12: ガス供給管 13-1, 13-2,  
 13-3, 13-4, 16: 電力アーク  
 14-1, 14-2, 14-3, 14-4,  
 18-1, 18-2, 18-3, 18-4,  
 21: バルブ 15-1, 15-2, 15-3,  
 15-4: フローメーター 17,  
 17-1, 17-2, 17-3, 17-4:  
 ガス導入管 ~~16-1, 16-2~~ 20: ガス排  
 気管

出願人 キヤノン株式会社

代理人 丸 島 徹 

新發明 60-242612(8)

第 1 圖

